

(9)

POWERED BY Dialog

Water-based composition used in over -printing varnishes or coatings, includes copolymer obtained from compound having ethylenically unsaturated group and cyclic imide group and monomer having ethylenically unsaturated group and acid group
Patent Assignee: TOA GOSEI CHEM IND LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 2000234045	A	20000829	JP 99361876	A	19991220	200064	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 98360213 A (19981218)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 2000234045	A		13	C08L-033/24	

Abstract:

JP 2000234045 A

NOVELTY The composition includes a copolymer obtained from a compound having an ethylenically unsaturated group and a cyclic imide group and a monomer having an ethylenically unsaturated group and an acid group

DETAILED DESCRIPTION A water-based composition of a reactive copolymer is prepared by dispersing or dissolving a copolymer or its salt in a water-base medium. The copolymer or its salt contains, as monomer units:

- (1) a compound having an ethylenically unsaturated group and a cyclic imide group of formula (I); and
- (2) a monomer having an ethylenically unsaturated group and an acid group.

R1 and R2=up to 4C alkyl, where either R1 or R2 is H and the other is up to 4C alkyl or R1 and R2 may complete a carbocyclic ring.

USE The composition is suitable for active energy ray-setting overprinting varnish compositions or active energy ray-setting coating compositions for wood, adhesives, fillers, molding materials, resists, etc.

ADVANTAGE The composition has good setting properties with active energy rays, especially UV-rays. The cured film is not colored and is odorless. It has good hardness, solvent resistance and water resistance.

pp; 13 DwgNo 0/0

Derwent World Patents Index Latest

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 352 Accession Number 13486538

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-234045

(43)Date of publication of application : 29.08.2000

(51)Int.Cl.

C08L 33/24
C08F 2/48
C08F290/12
C08F299/00
C09D 5/00
C09D157/12
// B05D 7/06

(21)Application number : 11-361876

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.1999

(72)Inventor : OKAZAKI EIICHI
JITSUMATSU TETSUJI
MATSUZAKI HIDEO

(30)Priority

Priority number : 10360213

Priority date : 18.12.1998

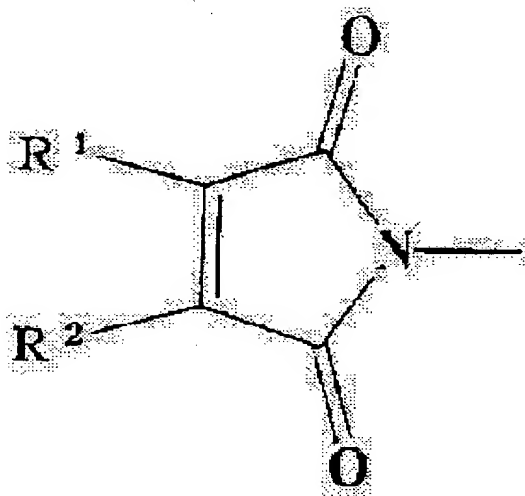
Priority country : JP

(54) AQUEOUS COMPOSITION OF REACTIVE COPOLYMER

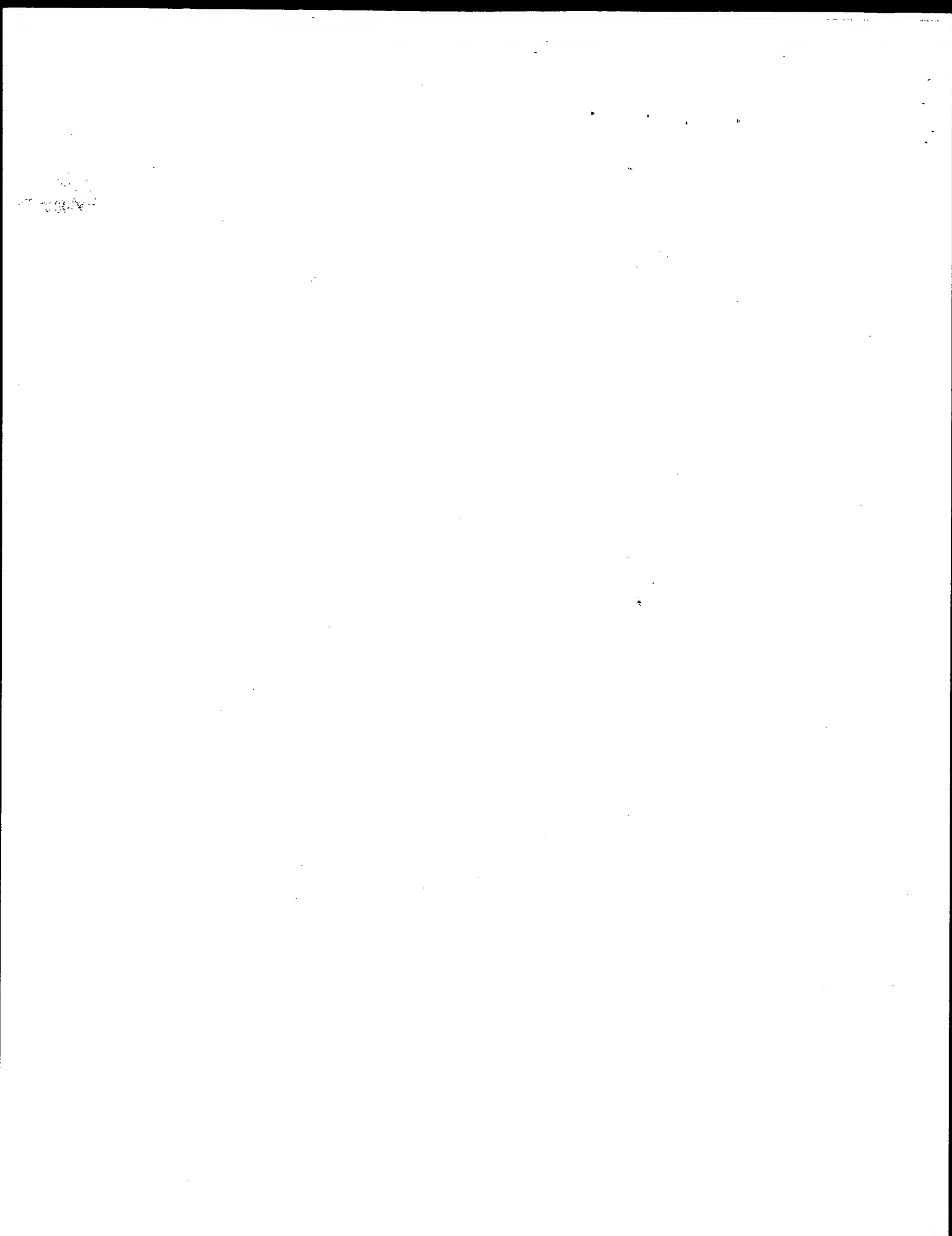
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous composition which is excellent in curability by an active energy ray and gives a cured film excellent in hardness and resistances to solvents and water by dispersing or dissolving a copolymer formed from an imide (meth)acrylate having a specific chemical structure and a monomer having an ethylenically unsaturated group and an acidic group or a salt of the copolymer in an aqueous medium.

SOLUTION: The copolymer is formed from a monomer having an ethylenically unsaturated group and a cyclic imide group of the formula and a monomer having an ethylenically unsaturated group and an acidic group, and is excellent in curability by activation energy ray. In the formula, R1 and R2 are each independently 4C or lower alkyl or one of them is H and the other is 4C or lower alkyl provided they may combine with each other to form a carbocycle. Preferably, the copolymer has an acid value of 20-400 mgKOH/g. Preferably, the copolymer (salt) in an amount of 20-95 pts.wt. is compounded with 80-5 pts.wt. compound having at least two (meth)acryloyl groups in order to improve the curability of the objective aqueous composition and the hardness of a cured film obtained therefrom.



LEGAL STATUS



[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-234045

(P 2 0 0 0 - 2 3 4 0 4 5 A)

(43) 公開日 平成12年8月29日(2000.8.29)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C08L 33/24		C08L 33/24	
C08F 2/48		C08F 2/48	
290/12		290/12	
299/00		299/00	
C09D 5/00		C09D 5/00	C
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全13頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-361876	(71) 出願人	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22) 出願日	平成11年12月20日(1999.12.20)	(72) 発明者	岡崎 栄一 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜 合成株式会社名古屋総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-360213	(72) 発明者	実松 徹司 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜 合成株式会社名古屋総合研究所内
(32) 優先日	平成10年12月18日(1998.12.18)	(72) 発明者	松崎 英男 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜 合成株式会社名古屋総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 反応性共重合体の水性組成物

(57) 【要約】

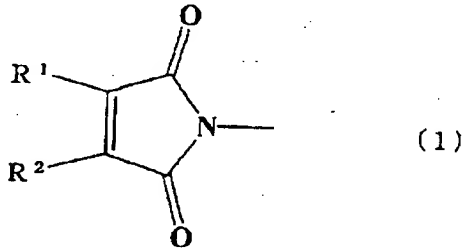
【課題】 活性エネルギー線、特に紫外線による硬化性に優れ、その硬化膜が着色や臭気がない上、硬度、耐溶剤性及び耐水性に優れた水性エマルジョン、特にオーバープリントワニス及び塗料の用途に適する水性エマルジョンの提供。

【解決手段】 エチレン性不飽和基及び特定構造の環状イミド基を有する化合物とエチレン性不飽和基及び酸性基を含有する単量体を構成単量体単位とする共重合体又はその塩が、水性媒体中に分散又は溶解してなる反応性共重合体の水性組成物。

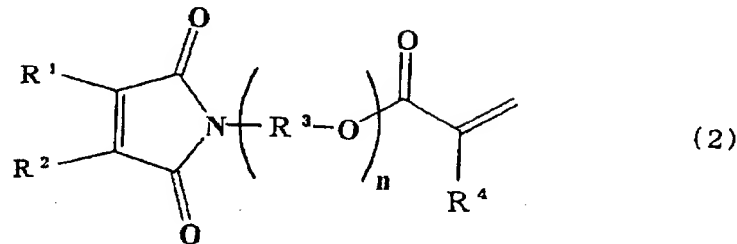
【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレン性不飽和基及び下記一般式(1)で表される環状イミド基を有する化合物とエチレン性不飽和基及び酸性基を含有する単量体を構成単量体単位とする共重合体又はその塩が、水性媒体中に分散又は溶解してなる反応性共重合体の水性組成物。

【化1】



10 【化2】



【但し、式(2)において、R¹及びR²は、それぞれ独立した炭素数4以下のアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基であるか、又はそれぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。又、R³は炭素数1～6のアルキレン基であり、R⁴は水素原子又はメチル基である。nは1～6の整数である。】

【請求項3】前記共重合体の酸価が20～400mg KOH/gである請求項1又は請求項2記載の水性組成物。

【請求項4】請求項1～請求項3のいずれかに記載の共重合体又はその塩20～95重量部及び2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物80～5重量部が水性媒体中に分散又は溶解してなる請求項1～請求項3のいずれかに記載の水性組成物。

【請求項5】請求項1～請求項4のいずれかに記載の水性組成物からなる活性エネルギー線硬化型オーバープリントワニス組成物。

【請求項6】請求項1～請求項4のいずれかに記載の水性組成物からなる活性エネルギー線硬化型木材用塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子線又は紫外線等の活性エネルギー線の照射により硬化可能な反応性共重合体の水性組成物に関するものであり、本発明の組成物は、塗料、コーティング材及び印刷インキ等の被覆材、接着剤、充填剤、成形材料並びにレジスト等の用途に有用であり、さらにこれらの中でも被覆材として有用

【但し、式(1)において、R¹及びR²は、それぞれ独立した炭素数4以下のアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基であるか、又はそれぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。】

【請求項2】エチレン性不飽和基及び前記一般式(1)で表される環状イミド基を有する化合物が下記一般式(2)で表されるイミド(メタ)アクリレートである請求項1記載の水性組成物。

で、特にオーバープリントワニス(以下OPVという)及び木材用塗料として有用であり、これら技術分野において賞用され得るものである。

【0002】

【従来の技術】近年、各種産業等で使用する有機系の溶剤及び洗浄剤等が、大気中に放出されることにより、地球規模での大気汚染が進み、生物への影響が懸念されている。このため、塗料、インキ及び接着剤等の用途で使用する組成物を、従来使用されている溶剤型のものから、水性型のものへとする試みがなされている。

【0003】又、上記用途において、ベース重合体として使用される、活性エネルギー線で硬化可能な反応性重合体についても、水性化の検討がなされている。反応性重合体の水性化の方法としては、以下の2つの方法が知られている。まず、溶液重合によりカルボキシル基を有する重合体を製造し、当該重合体にエポキシ基及び不飽和基を有する化合物を付加反応させてカルボキシル基を有する反応性重合体を製造し、当該重合体をアルカリにより中和し、水中又はアルコール等の有機溶剤含有水溶液中に中和後の重合体を懸濁又は乳化させる方法がある(以下A法という、特開昭51-17922号公報、同51-23531号公報)。又、乳化剤の存在下、水中でカルボキシル基を有する重合体を製造し、得られた重合体にエポキシ基及び不飽和基を有する化合物を付加反応させる方法もある(以下B法という、特開平6-211950号)。

【0004】一方、OPVの用途における脱有機溶剤化方法としては、有機溶媒を含まない紫外線硬化型組成物を使用する方法が検討されている。このような、紫外線

硬化型 O P V 組成物としては、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート及びウレタンアクリレート等のオリゴエステル（メタ）アクリレートと反応性希釈剤とからなるもの等が知られている。例えば、特開平 3 - 2 9 2 3 7 1 号公報には、特定構造のアクリレートと特定軟化点の熱可塑性重合体とからなる組成物が開示されている。これ以外の方法としては、重合体を水に懸濁又は乳化させた水性組成物等が知られている（特開昭 5 1 - 1 7 9 2 2 号公報、同 5 1 - 2 3 5 3 1 号公報、特開平 6 - 2 1 1 9 5 0 号公報）。

【0 0 0 5】又、塗料の用途において、脱有機溶剤化方法としては、前記と同様に、有機溶媒を含まない紫外線硬化型組成物を使用する方法が検討されている。紫外線硬化型塗料組成物としては、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート等のオリゴエステル（メタ）アクリレートと反応性希釈剤とからなるもの等が知られている。例えば、特開平 5 - 9 2 4 7 号公報には、特定構造のウレタンアクリレート及び不飽和ポリエステルとを含有する紫外線硬化性組成物が開示されている。又、これ以外の方法としては、前記と同様に、重合体のエマルジョンからなる水性組成物の使用も検討されている（特開昭 5 1 - 1 7 9 2 2 号公報、同 5 1 - 2 3 5 3 1 号公報、特開平 6 - 2 1 1 9 5 0 号公報）。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】上記 A 法の場合、カルボキシル基を有する重合体にエポキシ基及び不飽和基を有する化合物を付加させる反応は、親水性を有するアルコールやケトン等の有機溶剤中で有機アミン等の触媒を使用して行われているが、当該反応は反応性が不十分で、反応に長時間を要するものであった。反応性を高めるためには、有機アミン等の触媒の量を増加させる方法もあるが、この場合は、触媒がカルボキシル基を有する重合体と多量に塩を形成してしまい、得られる反応性重合体が溶剤に溶解し難くなるという問題を有するもので、又得られる硬化膜が、当該触媒を原因として着色する場合があった。又得られた反応性重合体を水性化する際には、これに含まれる有機溶剤を蒸発等により除去する操作が必要である。しかしながら、反応性重合体から有機溶剤を完全に留去することが困難であり、このため最終製品が臭気を有するものという問題を有するものであった。又、臭気の問題を解決するため、有機溶剤をできるだけ留去しようとすれば、留去に長時間を要してしまい、その結果反応性重合体はその硬化反応を助長する嫌気的雰囲気中に長時間さらされてしまうため、最終製品の保存安定性が悪化したり、又着色したりすることがあった。又、B 法の場合、得られる反応性重合体水分散液は、その液中に界面活性剤を含むため、反応性重合体の硬化膜が耐水性に劣るものであった。

【0 0 0 7】一方、従来の無溶媒の紫外線硬化型 O P V

組成物は、基材である紙や印刷インキ等に対する硬化膜の密着性が不十分なものであった。このように密着性が低い原因は、熱乾燥や熱硬化により徐々にひずみを緩和しながら硬化して行く溶剤乾燥型の重合体を含む組成物や熱硬化型重合体を含む組成物と比較して、紫外線硬化型組成物では硬化時間が短いため、硬化時の体積収縮により生じる応力ひずみを硬化膜中に蓄積し易いことにある。紫外線硬化型組成物の密着力を改善するために、アクリルポリマー、ポリエステル及び石油樹脂等の非反応性樹脂を組成物中に混合溶解させ、硬化時の体積収縮率を低下させる方法も試みられているが、組成物の硬化性や硬化物の耐溶剤性等が低下してしまう問題を有するものであった。更に、このような無溶媒型の組成物は一般に粘度が高いため、組成物の製造時及びこの組成物の塗工時等における作業性が悪いものが多かった。又、従来の水系 O P V 組成物は、乾燥塗膜が耐溶剤性、耐水性、表面光沢及び基材への密着性の点で不十分であり、特に耐水性が不足しやすいものであった。

【0 0 0 8】又、従来の無溶媒の紫外線硬化型塗料組成物においても、O P V 組成物の場合と同様の理由で、組成物の硬化時間が短いため、その硬化膜が基材との密着性に不十分であるという問題を有するものであった。

又、前記と同様に、このような無溶媒型の組成物は一般に粘度が高いため、組成物の製造時及びこの組成物の塗工時等における作業性が悪いものであった。又、従来の水系塗料組成物の場合は、その乾燥塗膜が、硬度、耐溶剤性及び耐水性の点で不十分で、且つ表面光沢や基材への密着性も不十分であり、特に耐水性が不足し易いものであった。

【0 0 0 9】本発明者らは、活性エネルギー線による硬化性、特に紫外線による硬化性に優れ、その硬化膜が着色や臭気がない上、硬度、耐溶剤性及び耐水性に優れた水性エマルジョン、特に O P V 及び塗料の用途に適する水性組成物を見出すために鋭意検討を行ったのである。

【0 0 1 0】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため種々の検討を行った結果、イミド（メタ）アクリレートと酸性基及びエチレン性不飽和基を有する単量体を構成単量体単位とする共重合体の水性組成物が有効であり、当該分散体が特に O P V 及び塗料の用途において有効であることを見出し、本発明を完成した。以下、本発明を詳細に説明する。尚、本明細書においては、アクリレート及び／又はメタアクリレート（メタ）アクリレートと、アクリル酸及び／又はメタアクリル酸を（メタ）アクリル酸と表す。又、酸価の単位は mg KOH/g であり、以下その記載を省略する。

【0 0 1 1】○共重合体又はその塩

本発明の水性組成物で使用する共重合体は、エチレン性不飽和基及び下記一般式（1）で表される環状イミド基を有する化合物（以下単にイミド化合物という）とエチ

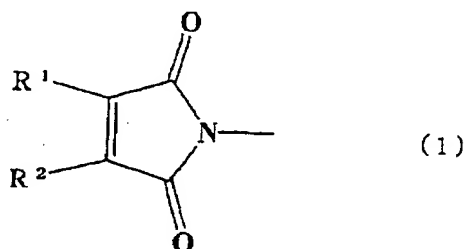
レン性不飽和基及び酸性基を含有する単量体（以下酸性不飽和単量体という）を構成単量体単位とする共重合体（以下単に共重合体という）又はその塩である。

【0012】本発明で使用する共重合体は、下記式

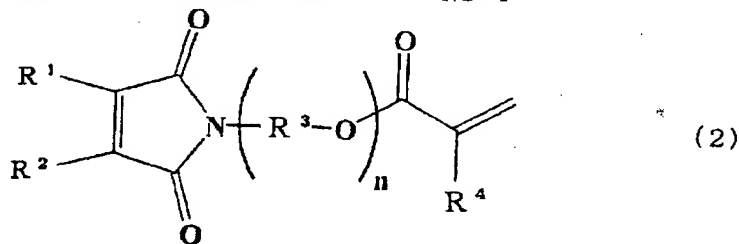
(1) で示したマレイミド基を有するため、活性エネルギー線により容易に硬化し、さらに紫外線により硬化させる場合でも、光重合開始剤を全く配合しないか又は少量の光重合開始剤の配合で、優れた硬化性を有し、その硬化物は優れた物性を有するものである。

【0013】

【化3】

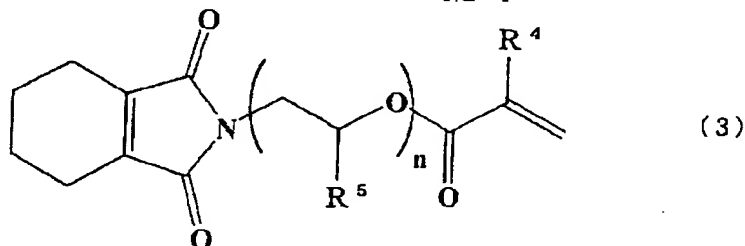


【0014】〔但し、式(1)において、R¹及びR²は、それぞれ独立した水素原子若しくは炭素数4以下



【0018】但し、式(2)において、R¹及びR²は、それぞれ独立した水素原子若しくは炭素数4以下のアルキル基、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基、又はそれぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。又、R³は炭素数1～6のアルキレン基で、R⁴は水素原子又はメチル基であり、nは1～6の整数である。

【0019】上記式(2)において、得られる共重合体が硬化性に優れることから、nとしては、1～2が好ま



【0022】但し、式(3)において、R¹及びR²は水素原子又はメチル基である。nは1～6の整数である。

のアルキル基、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基、又はそれぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。】

【0015】イミド化合物における、エチレン性不飽和基としては、ビニル基及び（メタ）アクリロイル基等が挙げられ、（メタ）アクリロイル基が好ましい。R¹及びR²としては、それ自身の重合性又はエチレン性不飽和基含有単量体との共重合性に優れている点で、それぞれ独立した炭素数4以下のアルキル基、又はそれぞれが一つとなって炭素環を形成する基が好ましい。さらにイミド化合物の製造が容易で、収率に優れ、又得られる共重合体が耐水性に優れたものとなる点で、それぞれが一つとなって炭素環を形成する基が好ましく、より好ましくは基-CH₂CH₂CH₂-又は基-CH₂CH₂CH₂CH₂-が好ましく、特に好ましくは基-CH₂CH₂CH₂CH₂-である。

【0016】イミド化合物としては、下記一般式(2)で表されるイミド（メタ）アクリレートが好ましい。

【0017】

【化4】

しく、より好ましくは1である。R¹及びR²としては、前記と同様のものが好ましい。R³は炭素数1～6のアルキレン基であり、好ましいものとしては、エチレン基及びプロピレン基等が挙げられる。

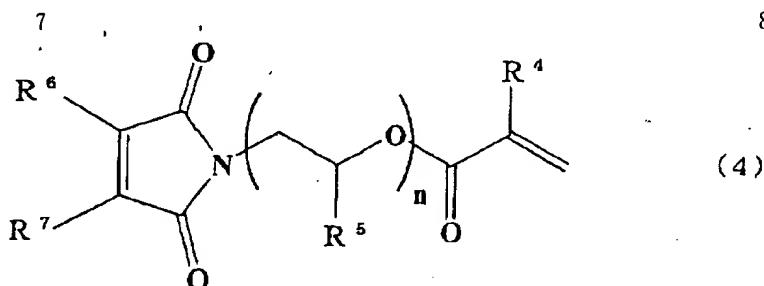
【0020】イミド（メタ）アクリレートの好ましい例としては、下記式(3)及び式(4)で表される化合物等を挙げることができる。

【0021】

【化5】

【0023】

【化6】



【0024】但し、式(4)において、 R^4 及び R^5 は水素原子又はメチル基であり、 R^6 及び R^7 は炭素数4以下のアルキル基である。 n は1~6の整数である。

【0025】イミド(メタ)アクリレートは、以下の文献及び特許に記載のある方法により、酸無水物、アミノアルコール及び(メタ)アクリル酸より製造することができる。

・加藤清ら、有機合成化学協会誌30(10), 897, (1972)

・Javier de Abajo ら、Polymer, vol 33(5), (1992)

・特開昭56-53119号公報、特開平1-242569号公報

製造原料として使用される酸無水物としては、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物及びその誘導体、ジアルキルマレイン酸無水物及びその誘導体が挙げられる。収率に優れる点から、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物及びその誘導体が好ましい。製造原料として使用されるアミノアルコールとしては、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン等のアルカノールアミン類及び2, 2'-アミノエトキシエタノール等が挙げられる。

【0026】本発明の共重合体は、上記イミド(メタ)アクリレートに加え、酸性不飽和単量体を共重合させたものである。酸性基を共重合体に導入することにより、水性媒体中への共重合体の自己分散が可能となる。酸性不飽和単量体において、酸性基としては、カルボキシル基、スルホン基及びリン酸基等が挙げられる。エチレン性不飽和基としては、ビニル基及び(メタ)アクリロイル基等が挙げられる。これらの中でも、得られる水性組成物が安定性に優れ、塗膜が耐水性に優れる点で、カルボキシル基を有する不飽和単量体が好ましい。当該単量体の例としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、桂皮酸、(メタ)アクリル酸の2量体以上のオリゴマー、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びコハク酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。酸性不飽和単量体の共重合割合としては、得られる共重合体の酸価が、以下に示す好ましい酸価を満たす値となる割合が好ましい。

【0027】本発明で使用する共重合体は、イミド(メタ)アクリレートと酸性不飽和単量体に加え、必要に応

じてこれら単量体と共重合可能なエチレン性不飽和基含有単量体(以下その他単量体という)とを共重合したものであっても良い。

【0028】その他単量体としては、イミド(メタ)アクリレート及び酸性不飽和単量体以外のものであれば種々のものが使用でき、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル及び(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリレートの具体的としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート及び2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート及びイソボロニル(メタ)アクリレート等の脂環式(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレート等のアリール(メタ)アクリレート；2-メトキシエチル(メタ)アクリレート及び2-エトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート；並びにヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。その他単量体の共重合割合としては、0~90重量%が好ましく、より好ましくは0~60重量%である。

【0029】共重合体の酸価としては、20~400mg KOH/gが好ましく、より好ましくは20~150mg KOH/gである。酸価が20mg KOH/gに満たない場合は、共重合体が凝集したり、沈殿してしまうといった、水性組成物の保存安定性が低下してしまうことがあり、他方酸価が400mg KOH/gを超えると塗膜の耐水性、耐アルカリ性が低下することがある。単量体として、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート及びスチレン等の親油性単量体を使用する場合は、100~400mg KOH/gが好ましい。

【0030】共重合体の数平均分子量は、1,000~1,000,000が好ましく、より好ましくは2,000~100,000である。この値が1,000より小さい場合は、その硬化膜が基材との密着性及び強度に不十分になってしまうことがあり、他方、この値が1,000,000を超える場合は、硬化性や硬化物の強度が不十分となったり、後記する二個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を水性組成物に配合する場合、共重合体と二個以上の(メタ)アクリロイル基を有

する化合物との相溶性が低下してしまい、水性組成物の安定性が低下してしまうことがある。尚、本発明において、数平均分子量(以下 M_n と略す)及び重量平均分子量(以下 M_w と略す)とは、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ(以下GPCと略す)により測定した分子量を、ポリスチレンの分子量を基準にして換算した値である。

【0031】共重合体は、上記単量体を常法に従い重合したものであれば良く、溶液重合、乳化重合及び懸濁重合等が挙げられる。これらの中でも、種々の酸性不飽和単量体を使用できる点で、溶液重合法により製造されたものが好ましい。溶液重合法で共重合体を製造する方法としては、使用する原料単量体を有機溶剤に溶解し、熱ラジカル重合開始剤を添加し、加熱下に攪拌する方法等が挙げられる。又、必要に応じて、重合体の分子量を調節するために連鎖移動剤を使用することができる。

【0032】ここで使用される熱重合開始剤の例としては、熱によりラジカル種を発生する過酸化物、アゾ化合物及びレドックス重合開始剤等が挙げられる。過酸化物の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、クメンヒドロペルオキシド、 t -ブチルヒドロペルオキシド及びジクミルペルオキシド等が挙げられる。アゾ化合物の例としては、アゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル等が挙げられる。レドックス開始剤の例としては、過酸化水素-鉄

(II) 塩、ペルオキシ二硫酸塩-亜硫酸水素ナトリウム及びクメンヒドロペルオキシド-鉄(II) 塩等が挙げられる。有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン、酢酸エチル、メタノール及びジメチルホルムアミド等が挙げられる。連鎖移動剤としては、ドデシルメルカプタン、キサントゲン酸ジスルフィド、ジアソチオエーテル及び2-プロパノール等が挙げられる。

【0033】○反応性共重合体の水性組成物の製造方法
反応性共重合体の水性組成物の製造方法としては種々の方法が使用でき、例えば、水性媒体中へ攪拌下に共重合体を添加する方法、共重合体をアルカリ性化合物により中和して共重合体の塩とした後、これを水性媒体中へ攪拌下に添加する方法等が挙げられる。共重合体としては、共重合後の有機溶剤溶液をそのまま用いても良いし、又は共重合体の有機溶剤溶液を、あらかじめ蒸留又は再沈殿法等により有機溶剤を除いた固体又は液体状の共重合体を用いても良い。共重合体の有機溶剤溶液を使用する場合は、これを水性媒体中に分散させた後、減圧下で有機溶剤を留去することが好ましい。本発明では、有機溶剤を除いた共重合体を使用することが、本発明で最終的に得られる水性組成物の臭気や着色等の問題がほとんどないため好ましい。

【0034】前記した様に、従来技術のA法では、溶液重合によりカルボキシル基を有する重合体を製造し、さらに有機溶剤中で当該重合体にエポキシ基含有(メタ)

アクリレート等を付加反応させ、その後溶剤を除去した後に水分散させて反応性重合体の水性組成物を製造していた。このため、煩雑な製造工程を必要とし、付加反応における触媒を原因として硬化膜が着色したりしていた。これに対して、本発明の反応性共重合体は、1段階で共重合体を製造することが可能であり、A法に比べ製造が簡略化でき、そのために最終的に得られる組成物の硬化膜の着色が低減されたり、水分散体の安定性が優れるものとなる。

【0035】共重合体の酸性基がカルボキシル基である場合、アルカリ性化合物により共重合体中のカルボキシル基の一部又は全部を中和して、共重合体の塩とすることが好ましい。これにより得られる水性組成物が安定性に優れるものとなる。アルカリ性化合物としては、アンモニア、有機アミン、並びに水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等の無機塩基等を挙げることができる。これらの中でも、乾燥時に塗膜中から蒸発飛散し、最終的に得られる塗膜が耐水性に優れるため、アンモニア又は低分子量の有機アミンが好ましい。低分子量有機アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン及びトリブチルアミン等のトリアルキルアミン、並びにN,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン及びトリエタノールアミン等のヒドロキシアリルアミン等が挙げられる。

【0036】共重合体の中和割合としては、共重合体中のカルボキシル基の全量に対して、30~100モル%が中和されていることが好ましい。この割合が30モル%に満たない場合は、共重合体が水性媒体中に溶解又は分散し難くなる場合がある。アルカリ性化合物の添加割合としては、同様に共重合体中のカルボキシル基の全量に対して、30~100モル%が好ましい。この割合が30モル%に満たない場合は、前記と同様に、共重合体が水性媒体中に溶解又は分散し難くなる場合があり、他方100モル%を越える場合は、特にアルカリ性化合物としてアンモニア又はアミンを使用した場合、得られる水性組成物に臭気が残る場合がある。

【0037】組成物における共重合体又はその塩の割合としては、30~70重量%が好ましく、より好ましくは40~60重量%である。後記する2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を配合する場合は、共重合体又はその塩と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物の合計量の割合が、30~70重量%が好ましく、より好ましくは40~60重量%である。30重量%に満たない場合は、膜厚の調整が困難になったり、基材に塗工後の乾燥に時間を要したり、乾燥が不十分になったりすることがあり、70重量%を超えると組成物が不安定になることがある。

【0038】○その他の成分

本発明の水性組成物には、組成物の硬化性及び硬化膜の硬度を改善する目的で、2個以上の(メタ)アクリロイ

ル基を有する化合物を配合することが好ましい。2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物の例としては、モノマー及びオリゴマーが挙げられる。

【0039】モノマーの例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート；ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート及びトリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の低分子量ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート又はそのアルキレンオキシド変成体；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ又はトリ(メタ)アクリレート又はペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールペンタ又はヘキサ(メタ)アクリレート等のポリオールポリ(メタ)アクリレート又はそのアルキレンオキシド変成体；並びにイソシアヌール酸アルキレンオキシド変成体のジ及びトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0040】オリゴマーの例としては、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート及びポリエーテル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0041】ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、ポリオールと有機ポリイソシアネート反応物に対して、さらにヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートを反応させた反応物等が挙げられる。ここで、ポリオールとしては、低分子量ポリオール、ポリエチレングリコール及びポリエステルポリオール等があり、低分子量ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサンジメタノール及び3-メチルー1,5-ペンタンジオール等が挙げられ、ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール等が挙げられ、ポリエステルポリオールとしては、これら低分子量ポリオール又は/及びポリエーテルポリオールと、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びテレフタル酸等の二塩基酸又はその無水物等の酸成分との反応物が挙げられる。有機ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート等が挙げられる。ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0042】ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴ

マーとしては、ポリエステルポリオールと(メタ)アクリル酸との脱水縮合物が挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、3-メチルー1,5-ペンタンジオール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール及びトリメチロールプロパン等の低分子量ポリオール、並びにこれらのアルキレンオキシド付加物等のポリオールと、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びテレフタル酸等の二塩基酸又はその無水物等の酸成分とからの反応物等が挙げられる。

【0043】エポキシアクリレートは、エポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸を付加反応させたもので、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシ(メタ)アクリレート、フェノール又はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ(メタ)アクリレート及びポリエーテルのジグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0044】ポリエーテル(メタ)アクリレートとしては、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート又はそのアルキレンオキシド変成体等が挙げられる。

【0045】共重合体又はその塩と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物の割合は、それぞれ5~80重量部及び95~20重量部が好ましい。共重合体又はその塩が5重量部に満たないか、又は2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が95重量部を超える場合は、水性組成物の安定性が低下してしまうことがある。又、共重合体が80重量部を超えるか、又は2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が20重量部に満たない場合は、硬化性及び硬化膜の硬度が不十分である場合がある。

【0046】本発明の水性組成物には、硬化性及び硬化膜の密着性及び硬度を調整する目的で、必要に応じて、エチレン性不飽和基を1個有する化合物を配合することもできる。エチレン性不飽和基を1個有する化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアシル(メタ)アクリレート；フェノキシエチル(メタ)アクリレート等のフェノールのアルキレンオキシド付加物の(メタ)アクリレート、又はそのハロゲン核置換体；エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びトリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のグリコールのモノ(メタ)アクリレート；並びにN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のN-ビニル化合物等が挙げられる。

【0047】2個以上の(メタ)アクリロイル基を有す

る化合物又は／及びエチレン性不飽和基を1個有する化合物を配合方法としては、水性組成物に混合するか、又は共重合体の溶液に混合溶解させ、必要に応じて中和した後、水性媒体中に分散させれば良い。

【0048】本発明の組成物は、活性エネルギー線の照射により架橋硬化させるものであり、前記した通り使用する重合体がマレイミド基を有するため、活性エネルギー線により容易に硬化し、さらに紫外線により硬化させる場合でも、光重合開始剤を全く配合しないか又は少量の光重合開始剤の配合で、優れた硬化性を有するものである。

【0049】光重合開始剤を配合する場合の種類としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン等のアセトフェノン；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン及び2-アミルアントラキノン等のアントラキノン；2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン及び2,4-ジイソビルチオキサントン等のチオキサントン；アセトフェノンジメチルケタール及びベンジルジメチルケタール等のケタール；ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；並びにキサントン類等が挙げられる。これら光重合開始剤は単独で使用することも、安息香酸系及びアミン系等の光重合開始促進剤と組み合わせて使用することもできる。光重合開始剤の割合としては、組成物中に0.1~10重量%が好ましい。

【0050】光重合開始剤の添加方法としては、共重合体の溶液に添加溶解させても、水性組成物に添加しても良い。固体で、特に水に対する溶解度の小さい光重合開始剤の場合は、共重合体の溶液に添加し溶解することが好ましい。又、組成物に、二個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を配合する場合は、二個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物に添加し溶解して使用することが、溶解し易いため好ましい。

【0051】活性エネルギー線を照射する前には、塗装面を加熱して、分散媒である水、及びアルカリ性化合物としてアンモニア又は有機アミンを使用した場合はこれらを、蒸発飛散させることが好ましい。これにより、硬化膜中に水分が残った場合の膜強度や透明性が低下や、又アンモニア又は有機アミンが硬化膜に残留した場合の臭気及び耐候性の低下を防止することができる。

【0052】又、水性組成物には、必要に応じて硫酸バリウム、酸化珪素、タルク、クレー及び炭酸カルシウム等の充填剤、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、酸化チタン及びカーボンブラック等の着色用顔料、密着性付与剤及びレベリング剤等の各種添加剤、並びにヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン及びN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等の重合禁止剤を配合することもできる。これらを配合する場合の配合割合としては、共重合体100重量部に対して、100重量部以下であることが好ましい。重合禁止剤を配合する場合の配合割合としては、組成物中に10wtppm~2重量%であることが好ましい。

【0053】○用途

本発明により得られる反応性共重合体の水性組成物は、電子線又は紫外線等の活性エネルギー線の照射により硬化可能なものであり、そのまま使用することも、種々の成分を配合して使用することもできる。

【0054】本発明の水性組成物の用途としては、塗料、コーティング材及び印刷インキ等の被覆材、接着剤、充填剤、成形材料並びにレジスト等が挙げられ、被覆材として好ましく使用でき、より好ましくはOPV及び木材塗料である。

【0055】組成物の硬化に使用する活性エネルギー線としては、紫外線、X線及び電子線等が挙げられ、安価な装置を使用できることから、紫外線を使用することが好ましい。紫外線により硬化させる場合の光源としては、様々なものを使用することができ、例えば高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ及びカーボンアーク灯等が挙げられる。

【0056】本発明の水性組成物を被覆材として使用する場合（以下被覆材組成物という）は、必要に応じて、アクリル樹脂、ケトン樹脂及び石油樹脂等の合成樹脂、無機又は有機の体質顔料、艶消し剤、サンディング助剤等の充填剤類、レベリング剤、顔料分散剤、光沢付与剤、スリッパ剤、並びにチクソトロピック剤等の各種添加剤を配合しても良い。

【0057】被覆材組成物が適用できる基材としては、自然の木材及び合成木材等の木材、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート及びポリ塩化ビニル等の成形樹脂加工品（プラスチック）、金属、ガラス並びに紙等が挙げられる。本発明の水性組成物は、木材との密着性に優れるため、特に木材用塗料として好適に使用することができる。被覆材組成物の使用方法としては、基材に対して組成物を塗装し、加熱乾燥した後、活性エネルギー線を照射する方法等が挙げられる。塗装する方法としては、ロールコーター、フローコーター、スプレー、ディッピング及び刷毛塗り等の従来公知の方法を使用すればよい。本発明の組成物は、低粘度であり、特にフローコーター、スプレー及びディッピング用の塗料組成物とし

て好適である。活性エネルギー線の照射方法も常法に従えば良い。

【0058】本発明の水性組成物は、OPV用に好ましく使用できるものである（以下OPV用組成物という）。この場合の基材としては、セルロースを主成分とした普通紙、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリカーボネート及びポリイミド等のフィルム及びシート、又はこれらで処理された紙等、並びにこれらの基材の表面が各種インキにより印刷されているもの等が挙げられる。

【0059】OPV用組成物の使用方法としては、上記被覆材組成物と同様の方法で使用できる。OPV用組成物においては、基材への塗布方法として、直接塗装の他、印刷により塗布することができる。直接塗装の場合には、カーテンフローコート、ロールコート及びスプレーコート等が挙げられ、本発明のOPV用組成物は、低粘度の組成物であるため、スプレーコートによる塗装も可能となる。又、印刷の場合には、通常の印刷方法に従えばよく、オフセット方式、グラビアオフセット方式、グラビア方式及びフレキソ方式等が挙げられる。

【0060】

【作用】本発明の水性組成物は、活性エネルギー線の照射により、重合体中のマレイミド基同士が分子間で架橋反応を起こし、その結果に優れた硬化膜物性を発現するものである。特開昭52-988号公報及び特開昭55-160010号公報等には、マレイミド基を有する重合体の水性分散体が示唆され、これが紫外線を照射することにより架橋反応を起こすことが開示されているが、本発明で使用する共重合体は、乳化剤を使用することなく分散可能な、自己分散型の共重合体であるため、その硬化膜は、耐水性に優れたものとなる。さらに、本発明の組成物は、活性エネルギー線により容易に硬化し、さらに紫外線により硬化させる場合でも、光重合開始剤を全く配合しないか又は少量の光重合開始剤の配合で、優れた硬化性を有するものである。これは、マレイミド基が、紫外線照射により水素引き抜き反応を起こし、ラジカルを発生させることが「Sonny Jonssonら、ラドテック'95ヨーロッパ 予講集<アカデミックデイ>p. 34」等により知られているが、本発明における重合体のマレイミド基も、光重合開始剤の配合がなくとも同様の機構でラジカルを発生し、マレイミド基同士が架橋反応を起こすため、光重合開始剤を全く配合しないか又は少量の光重合開始剤の配合で、優れた硬化性を有するのである。これにより、組成物中の光重合開始剤の配合量を低減又は無くすることができるため、硬化膜の着色や臭気を低減することができる。

【0061】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。尚、以下において、部及び％は重量基準である。又、使用した単量及び溶剤の略号の意味

は、以下に示す通りである。

- ・MMA；メチルメタクリレート
- ・BA；ブチルアクリレート
- ・MAA；メタクリル酸
- ・AA；アクリル酸
- ・PGM；プロピレングリコールモノメチルエーテル
- ・IPA；イソプロパノール
- ・TPGDA；トリプロピレングリコールジアクリレート〔東亜合成（株）製アロニックスM220〕
- 10 ・TMP（EO）TA；トリメチロールプロパンのエチレンオキサイド3モル変成トリアクリレート〔東亜合成（株）製アロニックスM350〕

【0062】○実施例1

攪拌機、温度計、冷却器を備えたフラスコに、室温で後記式（5）のイミドアクリレート20.0g、MMA55.0g、BA20.0g、MAA5.0g、PGM100g及び2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）5.0g（以下AMBNという）を仕込み、均一に溶解させた。この後昇温して、85℃で2時間、95℃で1時間攪拌した。得られた共重合体は、数平均分子量9100、重量平均分子量21000であった。共重合体の溶液を、メタノールにより再沈殿を行い、共重合体を精製し、白色粉末固体を得た。得られた中和前共重合体をA-1とする。10.0gのA-1をTPGDAの15.0gに溶解し、これにトリエチルアミン0.59gを加えて中和した後、これに水25gを添加して攪拌して共重合体塩を水中に分散させ、乳白色の水性分散体を得た。得られた水性組成物を、以下の方法に従い評価した。それらの結果を表3に示す。

【0063】●評価

(1) 粘度

E型粘度計を用いて測定した。単位は、mPa・s/25℃である。

(2) 硬化性

得られた水性組成物を、パーコーター#10を用いてボンデライト鋼板PB-144〔日本テストパネル（株）製〕上に塗布し、80℃の乾燥機中で5分間加熱して塗膜から水分を除去した。その後、以下の条件で、紫外線ランプの下に上記塗布物を繰り返し通過させた。

紫外線照射条件；

ランプ：120W/cm集光型高圧水銀ランプ

ランプ高さ：10cm

コンベアスピード：5m/min

硬化性は、塗膜の表面からタックがなくなるまでの通過回数で評価した。又、上記照射回数の後、さらに2回通過させた硬化膜について、下記(3)～(6)の評価を行った。

【0064】(3) 耐溶剤性

アセトンを染み込ませた綿棒を使用して、荷重500g、毎秒1往復の条件で得られた硬化膜の表面をこす

り、硬化膜表面に白化又は剥がれ等の異常が生じるまでの回数により、下記の3段階で評価した。

○：20往復後、硬化膜に異常なし

△：10往復以上20往復未満で硬化膜に異常発生

×：10往復未満で硬化膜に異常発生

【0065】(4)耐水性

得られた硬化膜を、80℃の温水に1時間浸漬した後、60℃にて2時間乾燥し、その表面状態を目視により観察し、下記の3段階で評価した。

○：異常なし

△：若干の剥がれ及び／又は白化が生じた

×：明らかな剥がれ及び／又は白化が生じた

【0066】(5)鉛筆硬度

得られた硬化膜について、JISの「手かき法K5400」に従い評価した。

【0067】(6)臭気

硬化膜の硬化直後のにおいをかぎ、臭気の評価を行った。

○：臭気はまったく無い、△：わずかににおう、×：臭気あり

【0068】○実施例2～7

下記表1に示す原料及び配合割合とする以外は、実施例1と同様の方法により、中和前共重合体を製造した。得られた中和前共重合体の物性を表1に示す。得られた中和前共重合体を使用し、表2に示す原料及び配合割合とする以外は、実施例1と同様の方法により水性組成物を製造した。但し、実施例7では、中和前共重合体のA-1とTPGDA15部に対し、さらに光重合開始剤のベンジルジメチルケタール〔東亜合成(株)製アロニックスC101〕を1.0部添加した以外は、実施例1と同様にして水性組成物を製造した。得られた水性組成物を、実施例1と同様にして評価した。それらの結果を表3に示す。

【0069】

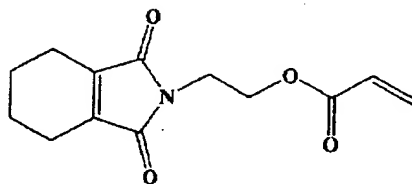
【表1】

中和前共重合体	単量体(部数)							物性		
	(5) ¹⁾	(6) ²⁾	MM A	BA	MA A	AA	AM BN	M _n *10 ³	M _w *10 ³	酸価
A-1	20		55	20	5		5	9.1	21.0	31
A-2		40	55			5	5	7.7	21.6	39
A-3	95				5		5	9.4	24.3	33
A-4		20	77			3	5	7.7	19.4	23
A-5	40		30	20		10	2	16.7	37.8	77
A-6	20		20	20		40	2	17.9	40.8	310

【0070】1) 下記式(5)で表されるイミドアクリレート

【0071】

【化7】

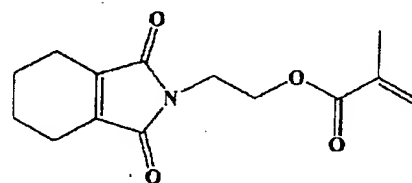


(5)

リレート

【0073】

30 【化8】



(6)

【0074】

【表2】

【0072】2) 下記式(6)で表されるイミドメタク

実施例	中和前共重合体 種類(部数)	アクリレート 種類(部数)	トリエチルアミン (部数)	中和率 (%)	水 (部数)	光重合開始剤 (部数)
1	A-1(10)	TPGDA(15)	0.59	100	25	
2	A-2(10)	TMP(EO)TA(20)	0.49	70	30	
3	A-3(10)	TPGDA(15)	0.41	70	25	
4	A-4(10)	TPGDA(15)	0.35	85	25	
5	A-5(10)	TPGDA(20)	0.70	50	30	
6	A-6(10)	TPGDA(20)	0.70	13	30	
7	A-1(10)	TPGDA(15)	0.59	100	25	1

【0075】

【表3】

実施例	粘度	硬化性	耐溶剤性	耐水性	鉛筆硬度	臭気
1	31	3	○	○	3H	○
2	50	2	○	○	4H	○
3	46	2	○	○	3H	○
4	20	2	○	○	2H	○
5	40	3	○	○	3H	○
6	40	3	○	△	3H	○
7	25	2	○	○	3H	△

【0076】○実施例8

実施例1と同様のフラスコに、室温で前記式(2)のイミドアクリレート40.0g、MMA40.0g、MAA20.0g、IPA100g及びAMBN3.0gを仕込み、均一に溶解させた。この後昇温して、80℃で6時間攪拌した。中和前共重合体の溶液20gに、トリエチルアミン2.3gを加えて中和した後、これに水20gを加えて共重合体塩を水中に分散させた後、減圧でIPAを留去した。この際、水も同時に留去され、最終的には固形分42%の水性組成物が得られた。得られた水性組成物を、実施例1と同様にして評価した。それらの結果を表6に示す。

【0077】○実施例9

下記表4に示す原料及び配合割合とする以外は、実施例8と同様の方法で重合を行った。得られた中和前共重合体の溶液20g、TPGDA2g、トリエチルアミン2.2g及び水20gを使用して、実施例8と同様の方法で共重合体塩を水中に分散させた後、IPAを留去した結果、固形分39%の水性組成物が得られた。得られた水性組成物を、実施例1と同様にして評価した。それらの結果を表6に示す。

【0078】

【表4】

20

中和前共重合体	単量体 (部数)						物性		
	(5)リ	MM A	BA	MA A	AA	A M B N	M n *10 ³	M w *10 ³	酸価
A-8	40	40		20		3	8.6	22.1	130
A-9	20	40	20		20	3	8.1	21.0	156

1) 前記式(5)のイミドアクリレート

【0079】

【表5】

実施例	共重合体種類 (部数)	アクリレート種類 (部数)	トリエチルアミン (部数)	中和率 (%)	固形分 (%)
8	A-8(20)	0	2.3	100	42
9	A-9(20)	TPGDA (2)	2.2	78	39

【0080】

【表6】

実施例	粘度	硬化性	耐溶剤性	耐水性	鉛筆硬度	臭気
8	310	5	○	○	H	○
9	520	4	○	○	2H	○

【0081】○比較例1

下記表7に示す原料及び配合割合にする以外は、実施例8と同様の方法で重合を行った。得られた中和前共重合体溶液20gを使用し、表8に示す割合のトリエチルアミン及び水を使用する以外は、実施例8と同様の方法により共重合体塩を水に分散させ、その後IPAを留去したところ、固形分40%の水性組成物が得られた。得られた水性組成物を、実施例1と同様にして評価した。それらの結果を表9に示す。尚、比較例1では、共重合体が不飽和結合を有しないため、紫外線照射は行わず、水性組成物の乾燥後の塗膜について評価を行った。

【0082】○比較例2

下記表7に示す原料及び配合割合とする以外は、実施例1と同様の方法により、中和前共重合体を製造した。得られた中和前共重合体10.0g及びベンジルジメチルケタール1.0gをTMP(EO)TA20.0gに溶解し、トリエチルアミン0.41gにより中和した後、これに水30gを添加して攪拌して共重合体塩を水に分散させ、乳白色の水性組成物を得た。得られた水性組成物を、実施例1と同様にして評価した。それらの結果を表9に示す。尚、比較例2では、共重合体が不飽和結合を有しないため、紫外線照射は行わず、水性組成物の乾燥後の塗膜について評価を行った。

50 【0083】○比較例3

実施例1と同様のフラスコに、室温でMMA40.0g、BA30.0g、MAA30.0g、PGM130g及びAMBN5.0gを仕込み、均一に溶解させた。その後昇温して、85℃で2時間、95℃で1時間攪拌して共重合体を得た。反応液を40℃まで冷却後、さらにグリシジルメタクリレート（以下GMAという）30.0g、テトラブチルアンモニウムブロミド1.3g及びハイドロキノン0.07gを加え、95℃で6時間攪拌して、共重合体のカルボキシル基にGMAを付加させた。得られた共重合体を、実施例1と同様の方法によ

り再沈殿により精製を行い、白色粉末固体を得た。得られた共重合体をA-12とする。10.0gのA-12とベンジルジメチルケタール1.0gをTPGDA15.0gに溶解し、トリエチルアミン0.75gにより中和した後、これに水25gを添加して攪拌して、乳白色の水性組成物を得た。得られた水性組成物を、実施例1と同様にして評価した。それらの結果を表9に示す。

【0084】

【表7】

中和前共重合体	単量体（部数）					物性		
	MMA	BA	MAA	AMBN	GMA	Mn *10 ³	Mw *10 ³	酸価
A-10	80		20	5	—	6.7	16.7	129
A-11	70	25	5	5	—	9.8	24.2	33
A-12	40	30	30	5	30	9.4	22.3	59

【0085】

【表8】

比較例	共重合体 種類（部数）	アクリレート 種類（部数）	トリエチルアミン （部数）	中和率 （%）	水 （部数）	固形分 （%）
1	A-10(20)	0	1.6	70		40
2	A-11(10)	TMP(EO)TA(20)	0.41	70	30	
3	A-12(10)	TPGDA(15)	0.75	70	25	

【0086】

【表9】

比較例	粘度	硬化性	耐溶剤性	耐水性	鉛筆硬度	臭気
1	590	—	×	×	F	○
2	46	6	△	○	2H	×
3	43	4	△	○	2H	×

【0087】○実施例10、同11及び比較例4（OPV用組成物）

前記実施例1～2及び比較例3の水性組成物100部に対し、フッ素系レベリング剤1部を添加してOPV用組成物を製造した。得られたOPV用組成物を下記に従い評価した。それらの結果を表11に示す。

【0088】(1)硬化性

基材としてコート紙を使用する以外は、前記実施例1と同様にして硬化性の評価を行った。又、硬化試験後の硬化膜に対して、さらに2回紫外線ランプを通過させた硬化膜について、下記(2)～(4)の評価を行った。

【0089】(2)密着性

得られた硬化膜にカッターナイフによりクロスカットを

入れ、その表面に市販セロハンテープ（ニチバン株式会社製）を圧着させてから剥離したときの硬化膜の状態につき、目視により下記の3段階で評価した。

○：剥がれなし

△：テープを貼った面のうち一部が剥がれる

×：テープを貼った全面が剥がれる

【0090】(3)光沢

光沢計（日本電色工業株式会社製）を用いて60度グロスを測定した。

【0091】(4)耐水性、耐溶剤性及び臭気

前記実施例1と同様の方法で評価した。

【0092】

【表10】

No.	共重合体 種類（部数）	アクリレート 種類（部数）	トリエチルアミン （部数）	水 （部数）
実施例10	A-1(10)	TPGDA(15)	0.59	25
実施例11	A-2(10)	TMP(EO)TA(20)	0.49	30
比較例4	A-12(10)	TPGDA(15)	0.75	25

【0093】

50 【表11】

No.	硬化性	密着性	光沢	耐水性	耐溶剤性	臭気
実施例 10	2	○	87	○	○	○
実施例 11	2	○	91	○	○	○
比較例 4	2	△	88	○	△	×

【0094】○実施例 10、同 11 及び比較例 4 (木材用塗料組成物)

前記実施例 1～2 及び比較例 3 の水性組成物 100 部に対し、フッ素系レベリング剤 1 部を添加して木材用塗料組成物を製造した。得られた木材用塗料組成物を下記に従い評価した。それらの結果を表 13 に示す。

【0095】(1)硬化性

基材としてナラ板単板を使用する以外は、前記実施例 1 と同様にして硬化性の評価を行った。又、硬化試験後の硬化膜に対して、さらに 2 回紫外線ランプを通過させた硬化膜について、下記(2)～(4)の評価を行った。

【0096】(2)密着性

得られた硬化膜に、カッターナイフにより 2mm の幅で基盤目カットを入れて正方形の区画を 100 個作り、その表面に市販セロハンテープ (ニチバン株式会社製) を圧着させてから剥離して、残存した基盤目の数で示した。

【0097】(3)鉛筆硬度

JIS K 5400 に準拠して測定した。

【0098】(4)耐水性、耐溶剤性及び臭気

前記実施例 1 と同様の方法で評価した。

【0099】

【表 12】

No.	共重合体 種類 (部数)	アクリレート 種類 (部数)	トリエチルアミン (部数)	水 (部数)
実施例 10	A-1(10)	TPGDA(15)	0.59	25
実施例 11	A-2(10)	TMP(EO)TA(20)	0.49	30
比較例 4	A-12(10)	TPGDA(15)	0.75	25

【0100】

【表 13】

No.	硬化性	密着性	鉛筆硬度	耐水性	耐溶剤	臭気
実施例 12	2	100	3H	○	○	○
実施例 11	2	100	3H	○	○	○
比較例 4	2	40	H	○	△	×

【0101】

【発明の効果】本発明の水性組成物は、硬化性に優れ、又得られる硬化膜は硬度、耐水性及び耐溶剤性に優れ、さらには着色及び臭気が無いため、塗料、コーティング

材及び印刷インキ等の被覆材、接着剤、充填剤、成形材料並びにレジスト等として、各種産業分野において有用で、特に OPV 及び木材用塗料として有用なものであり、その工業的価値は極めて大きい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

157/12

// B05D 7/06

157/12

B05D 7/06

A

G

